

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/043	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/02005 (43) Date de publication internationale: 23 janvier 1997 (23.01.97)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01056</p> <p>(22) Date de dépôt international: 5 juillet 1996 (05.07.96)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 95/08098 5 juillet 1995 (05.07.95) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): PARFUMS CHRISTIAN DIOR [FR/FR]; 33, avenue Hoche, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): WIMMER, Eric [FR/FR]; 4, allée des Etourneaux, F-45800 Saint-Jean-de-Braye (FR). PAGNIEZ, Guy [FR/FR]; 1104, rue du Chêne-Maillard, F-45770 Saran (FR). DEBARD, Christian [FR/FR]; 10, rue Jean-Philippe-Rameau, F-45800 Saint-Jean-de-Braye (FR). COPIN, Sophie [FR/FR]; 20, rue de la Lionne, F-45000 Orléans (FR).</p> <p>(74) Mandataires: GIRAUD, Françoise etc.; Cabinet Beau de Loménie, 158, rue de l'Université, F-75007 Paris (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>
<p>(54) Title: STABLE, AROMATIC SOLVENT FREE NAIL VARNISH FORMULA</p> <p>(54) Titre: FORMULE STABLE DE VERNIS A ONGLES SANS SOLVANT AROMATIQUE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A nail varnish including an essentially non-aqueous, aromatic solvent free and particularly toluene free organic medium containing at least one pigment consisting of a powder in which the grain surfaces are made hydrophobic and oleophobic by treating them with at least one fluorinated organic compound. Specifically, said nail varnish contains at least one pigment surface-treated with a polyfluoroalkylphosphate. Said varnish has increased stability.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention concerne un vernis à ongles comprenant un milieu organique essentiellement non aqueux, sans solvant aromatique et, en particulier, sans toluène, contenant au moins un pigment constitué d'une poudre dont la surface des grains a été rendue hydrophobe et oléophobe par traitement par au moins un composé organique fluoré. Elle concerne tout particulièrement un vernis à ongles contenant au moins un pigment dont la surface a été traitée par un polyfluoroalkylphosphate. Le vernis de l'invention présente une stabilité accrue.</p>		

Formule stable de vernis à ongles sans solvant aromatique

L'invention concerne de nouvelles formules stables de vernis à ongles sans solvant aromatique contenant au moins un pigment dont la surface a été
5 traitée par un composé fluoré.

Il est bien connu que l'un des problèmes les plus délicats à résoudre pour l'homme de métier de la formulation des vernis à ongles est celui de l'instabilité de la formule, en particulier en ce qui concerne les phénomènes de synérèse d'une part et de sédimentation des pigments d'autre part, cette instabilité
10 étant, en particulier, fortement préjudiciable à la présentation du vernis dans les flacons, et donc au succès commercial du produit.

L'un des principaux objectifs du formulateur de vernis à ongles est donc de régler ce problème d'instabilité sans porter préjudice aux différentes qualités exigées d'un vernis à ongles, notamment : la brièveté du temps de séchage
15 après application, sa tenue sur l'ongle, sa brillance et sa résistance à l'abrasion.

Diverses solutions ont déjà été proposées, mais aucune ne s'est avérée totalement satisfaisante.

Depuis déjà de nombreuses années, il est bien connu d'utiliser dans la formule des vernis à ongles, des argiles organophiles, dans le but principal de
20 modifier la rhéologie de la formule en lui conférant des propriétés thixotropes. Ces propriétés limitent le phénomène de sédimentation des pigments dans les flacons. A titre d'exemples d'argiles organophiles, utilisables à cet effet, on citera les smectites, hectorites, bentonites et montmorillonites quaternisées. Les argiles les plus couramment utilisées dans les vernis à ongles sont la bentonite et l'hectorite.

Pour optimiser l'effet apporté par les argiles organophiles, il est reconnu que l'utilisation d'un solvant aromatique est nécessaire. En particulier la présence de toluène dans le milieu solvant de la formule permet d'accroître la thixotropie sans qu'il soit nécessaire d'augmenter la concentration en argile pour
25 accroître la stabilité de la formule, notamment vis-à-vis du phénomène de sédimentation des pigments. Ceci est avantageux car l'utilisation de l'argile dans les vernis à ongles présente des inconvénients bien connus des formulateurs de vernis à ongles. En effet, elle diminue fortement l'adhésion du vernis sur l'ongle, par ailleurs elle diminue également sa brillance et a tendance à augmenter le phénomène de synérèse dans la formule.

Par ailleurs, pour limiter les phénomènes de sédimentation des pigments, on a également proposé de traiter leur surface pour augmenter leurs propriétés hydrophobes. C'est ainsi que des pigments, en particulier des oxydes métalliques ont été enrobés par des silicones comme décrits par exemple dans le
5 brevet européen EP-B1-0136704.

On a également proposé des traitements de la surface des pigments par des dérivés de l'acide myristique. De tels pigments sont, par exemple, disponibles dans le commerce auprès de la société MAPRECOS, FRANCE.

L'utilisation de ces pigments modifiés est habituellement combinée
10 avec celle d'une argile en présence de toluène.

Or, actuellement, la législation de certains pays, notamment des Etats-Unis et en particulier de la Californie, interdit l'utilisation des solvants aromatiques d'une façon générale, et en particulier du toluène, dans les formulations de vernis à ongles, ce qui a amené le formateur à chercher à supprimer l'utilisation de tels
15 solvants.

Cette suppression entraîne bon nombre d'inconvénients, par exemple :

- la détérioration du temps de séchage du vernis sur l'ongle,
- l'évolution différente des teintes des vernis dans les flacons,
- la dégradation des qualités du vernis sur l'ongle, en particulier la
20 dégradation de sa tenue et de sa dureté,
- la diminution de la stabilité de la dispersion des pigments dans le flacon, conduisant à leur sédimentation, ce dernier inconvénient est tout particulièrement préoccupant.

La formule d'un vernis à ongles est un ensemble de constituants qui
25 interagissent entre eux pour aboutir à un équilibre physico-chimique et aux différentes qualités exigées par les utilisatrices qui sont le résultat d'au moins 70 années de travail des formateurs cosméticiens. Or, cet équilibre et ces qualités peuvent être facilement détruits ou perdus dès que l'on supprime l'un des éléments essentiels de cette construction, ce qui est le cas lorsque l'on doit supprimer le
30 solvant aromatique en particulier le toluène.

Ainsi, les inventeurs ont pu constater au cours de leurs essais que, lorsqu'ils tentaient de supprimer le toluène, les compositions de vernis à ongles ne présentaient pas une stabilité suffisante, même celles qui contenaient des pigments

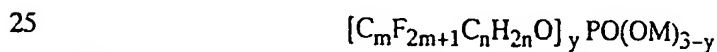
minéraux traités en surface par des silicones ou des dérivés de l'acide myristique en présence de bentonite ou d'hectorite.

L'homme du métier sait que pour augmenter la stabilité de la dispersion des pigments, en particulier des pigments minéraux tels que l'oxyde de fer et l'oxyde de titane, plusieurs voies sont possibles mais présentent toutes actuellement des inconvénients.

Pour tenter d'améliorer la stabilité de la dispersion, il est, en effet, possible d'augmenter la viscosité du vernis mais avec le risque de nuire à un bon étalement du vernis sur l'ongle. On peut également augmenter la proportion d'argile organophile, en particulier de bentonite ou d'hectorite, mais cela nuit à la brillance du vernis. On peut également renoncer à l'utilisation des pigments qui présentent plus que d'autres une tendance à la sédimentation, mais cela limite considérablement le nombre des teintes susceptibles d'être mises sur le marché.

Par ailleurs, il est connu d'utiliser des produits fluorés, pour traiter la surface d'une poudre, en particulier d'une poudre à usage cosmétique, notamment pour lui impartir des propriétés désirées d'hydrophobie et d'oléophobie. Un tel traitement est notamment décrit dans le brevet américain US 3632744 qui décrit le traitement de poudres à usage cosmétique par différents produits fluorés connus jusqu'alors par leur utilisation dans l'industrie du textile et du papier où ils sont utilisés également comme agents destinés à augmenter le caractère hydrophobe et oléophobe des produits traités.

Ce document cite comme particulièrement utile pour le traitement des surfaces, les produits de type polyfluoroalkylphosphates, répondant à la formule :



dans laquelle :

. n est un entier compris entre 1 et 16,

. m est un entier compris entre 4 et 14,

. et C_m et C_n , pris ensemble, représentent une chaîne linéaire d'au moins 8 atomes de carbone,

. y est un nombre de valeur moyenne comprise entre 1,0 et 2,5 et

. M est de l'hydrogène, un métal alcalin, un ammonium substitué ou non.

La demande de brevet européen EP-A-0469602 décrit des compositions cosmétiques comprenant une poudre à caractère hydrophobe ou une poudre traitée par un composé fluoré et un liquide organique perfluoré présentant de très bonnes qualités d'hydrophobie, de résistance à l'eau, de résistance au sébum et de résistance à l'huile et cite en particulier parmi les composés fluorés utilisés pour traiter les poudres, ceux décrits dans le brevet US 3632744 cité ci-dessus.

La demanderesse, poursuivant ses études pour mettre au point des formules stables de vernis à ongles comprenant un milieu organique essentiellement non aqueux, a maintenant découvert que l'utilisation de pigments, en particulier de pigments minéraux, dont la surface a été traitée par des produits fluorés susceptibles de la rendre hydrophobe et oléophobe, en particulier par des produits fluorés tels que décrits dans les brevets US 3632744 et EP-A-0469602 incorporés dans le présent document par référence, permettait de résoudre les problèmes de sédimentation de façon tout à fait satisfaisante et, cela sans entraîner les conséquences négatives observées avec les produits de l'art antérieur, en ce qui concerne la rhéologie du vernis et sa brillance et, cela, même dans les vernis sans solvant aromatique, en particulier sans toluène.

Une telle utilisation permet en particulier d'améliorer la stabilité des pigments, en particulier des pigments minéraux, notamment sans qu'il soit nécessaire d'augmenter la viscosité du vernis, par exemple sans nécessiter un excès d'argile organophile.

La présente invention se situe dans le domaine des vernis à ongles comprenant un milieu solvant organique essentiellement non aqueux. Dans de tels vernis à ongles, le solvant ou le mélange de solvants représente classiquement entre 50 et 80 % en poids par rapport au poids total du vernis à ongles. Les solvants organiques classiquement utilisés sont des esters légers, en particulier l'acétate d'éthyle, de propyle ou de butyle. Le milieu solvant organique peut également contenir des alcools légers, en particulier l'éthanol, l'isopropanol ou le butanol ou des cétones, en particulier l'acétone ou la méthyléthylcétone.

On désignera au sens de l'invention par vernis à ongles comprenant un milieu solvant organique essentiellement non aqueux ou plus simplement par vernis à ongles à solvants organiques, des vernis à ongles dans lesquels le solvant comprend en général moins de 2 % d'eau et de préférence moins de 1 % d'eau et est composé d'au moins l'un des solvants définis ci-dessus.

Ainsi, selon l'une de ses caractéristiques essentielles, l'invention concerne des vernis à ongles comprenant un milieu organique essentiellement non aqueux, sans solvant aromatique et en particulier sans toluène, contenant au moins un pigment constitué d'une poudre dont la surface des grains a été rendue hydrophobe et oléophobe par traitement par au moins un composé organique fluoré.

Ce composé organique fluoré peut être tout composé fluoré permettant de rendre hydrophobe et oléophobe la surface des grains constituant ledit pigment. On choisira de façon particulièrement avantageuse l'un des produits fluorés décrits dans les brevets US-3632744 ou EP-A-0469602 introduits dans le présent mémoire en référence.

Le produit organique fluoré choisi pour réaliser le traitement de surface du pigment est avantageusement un composé comprenant au moins une chaîne hydrocarbonée au moins partiellement fluorée et au moins un site polaire.

Parmi les produits fluorés préférés selon l'invention, on choisira les produits de type polyfluoroalkylphosphate et plus particulièrement les polyfluoro-alkylphosphates répondant à la formule (1) :



20

dans laquelle :

. n est un entier compris entre 1 et 16,

. m est un entier compris entre 4 et 18,

. et C_m et C_n , pris ensemble, représentent une chaîne linéaire d'au moins 8 atomes de carbone,

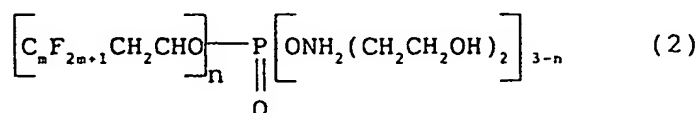
25

. y est un nombre égal à 1 ou 2,

. M est de l'hydrogène, un métal alcalin, un ammonium substitué ou non.

Selon une variante particulièrement avantageuse de l'invention, M est un ammonium substitué, de la forme mono-, di- ou triéthanolamine protonée. En particulier, le polyfluoroalkylphosphate répond avantageusement à la formule (2) :

30



avec $m = 6$ à 18

et $n = 1$ ou 2

5 Le traitement par un produit fluoré peut être appliqué à tout type de pigment, notamment à ceux dont la stabilisation de la dispersion dans les compositions de vernis à ongles est habituellement difficile à réaliser, en particulier, en l'absence de toluène.

Elle s'applique tout particulièrement à la stabilisation de pigments de type minéraux et plus particulièrement aux oxydes métalliques et en particulier, aux oxydes de fer ou de titane.

10 L'avantage de l'utilisation d'un tel pigment dont la surface a été traitée préalablement par une composition contenant au moins un composé fluoré destiné à rendre hydrophobe et oléophobe ladite surface est qu'elle permet d'obtenir une formule stable de vernis à ongles, notamment vis-à-vis de la synérèse et de la sédimentation des pigments, en particulier des pigments minéraux, ne comprenant 15 aucun solvant aromatique, en particulier ne comprenant pas de toluène.

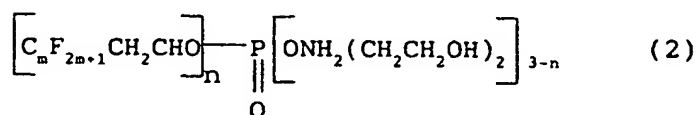
Le procédé utilisé pour préparer le pigment modifié utile selon l'invention, peut être tout procédé permettant de recouvrir sa surface du produit fluoré visé. On pourra, en particulier, utiliser, à cet effet, l'un des procédés décrits 20 dans le brevet US-3632744.

En particulier, on pourra préparer une solution à 0,25 % de polyfluoroalkylphosphate dans de l'eau déionisée et mélanger, à température ambiante, cette solution avec un poids égal de pigment à traiter, puis filtrer et sécher la poudre à 105° C environ.

25 Comme cela ressort des exemples, l'utilisation d'un tel pigment, en particulier d'un pigment minéral traité par un composé fluoré, en particulier par un composé fluoré de type polyfluoroalkylphosphate, permet d'obtenir des compositions de vernis à ongles à stabilité améliorée par rapport aux compositions connues de vernis à ongles en milieu organique essentiellement non aqueux, sans 30 toluène, tout en ayant par ailleurs une viscosité et une brillance comparables.

EXEMPLES

- Dans les exemples ci-dessous, on compare les propriétés de trois types de compositions de vernis à ongles sans toluène, contenant un pigment blanc constitué de dioxyde de titane traité soit par du siloxane (le pigment sera alors dénommé SI), soit par du myristate d'aluminium (dénommé pigment MI), soit par un perfluoroalkylphosphate (pigment dénommé F) de formule (2) :



- avec $m = 6$ à 18
et $n = 1$ ou 2

Les produits SI et MI sont commercialisés par MAPRECOS, FRANCE.

- Le produit F est commercialisé sous le nom COVAFLUOR par la société "Les Colorants WACKHERR, SA", FRANCE.

- Les différentes compositions décrites ci-dessous sont strictement identiques à l'exception de la nature du traitement appliqué à la poudre d'oxyde de titane. Et tous les essais sont réalisés avec la même base standard de vernis à ongles.

Les compositions données dans les exemples ci-dessous sont exprimées en pourcentages en poids.

1) Préparation des solutions colorantes

- Dans les différentes compositions colorantes décrites ci-dessous, les pigments sont dispersés sous forme de dispersion dite monopigmentaire en recourant à la technique classique des chips nitrocellulosiques. Les chips sont, comme il est bien connu de l'homme du métier, des sortes de grosses paillettes avantageusement de la taille d'un ongle obtenues à partir du mélange dans un solvant, de nitrocellulose, d'un plastifiant et d'un pigment. Ce mélange forme une pâte qui est ensuite broyée, en particulier avec un broyeur tricylindrique. Le solvant se trouve éliminé par évaporation lors du broyage et les chips sont

récupérés sous forme d'une sorte de croûte qui se forme à la surface des cylindres au cours de l'opération de broyage.

Dans le cas des pigments minéraux (oxyde de titane, oxyde de fer), la formule des chips est la suivante :

5	Nitrocellulose sèche	35 %
	Dibutylphtalate	15 %
	Pigment minéral	50 %

Dans le cas des pigments organiques, la formule des chips est la suivante :

10	Nitrocellulose sèche	50 %
	Dibutylphtalate	15 %
	Pigment organique	35 %

15 Ces chips de pigments organiques ou minéraux sont mises en dispersion dans une base de dilution dont la composition est indiquée ci-dessous, de façon à obtenir des solutions colorantes à 4 % de pigments :

a) Cas des pigments organiques

20 Les proportions, exprimées en pourcentages en poids, de la solution standard colorante sont les suivantes :

Base de dilution organique	88,6 %
Chips de pigments organiques	11,4 %

La formule de la base de dilution organique est la suivante :

25	Acétate d'éthyle	33,1 %
	Acétate de butyle	33,1 %
	Résines sèches	9,8 %
	Camphre	2,0 %
	Nitrocellulose à 70 % dans l'isopropanol	10,9 %
	Dibutylphtalate	4,1 %
30	Stéaralkonium hectorite	1,4 %
	Solution d'acide citrique à 10 % dans l'isopropanol	0,7 %
	Isopropanol	4,9 %

		100 %

b) Cas des pigments minéraux :

Les proportions de la solution colorante standard sont les suivantes :

Base de dilution minérale	92 %
Chips de pigments minéraux	8 %

5

La formule de la base de dilution minérale est la suivante :

	Acétate d'éthyle	31,8 %
	Acétate de butyle	31,8 %
	Résines sèches	9,5 %
10	Camphre	2,0 %
	Nitrocellulose à 70 % dans l'isopropanol	13,8 %
	Dibutylphtalate	3,2 %
	Stéaralkonium hectorite	1,4 %
	Solution d'acide citrique à 10 % dans l'isopropanol	0,7 %
15	Isopropanol	5,8 %

		100 %

c) Cas du pigment minéral blanc TiO_2 traité au perfluoroalkylphosphate20 [noté TiO_2 (F)]

Ici et, pour ce pigment seulement, les chips ont la formule suivante :

Nitrocellulose sèche	22 %
Dibutylphtalate	8 %
Pigment blanc TiO_2 (F)	70 %

25

La solution colorante contenant TiO_2 sera ainsi obtenue à 4 % de pigment en mélangeant :

- base de dilution minérale dont la composition est donnée ci-dessus : 94,3 %,
- chips de pigment blanc TiO_2 (F) : 5,7 %

30

2) Réalisation de vernis à ongles teintés

On prépare 5 teintes dénommées ci-dessous A, B, C, D, E dont les formules sont données dans le tableau 1 ci-dessous en pourcentages en poids.

FORMULE DES TEINTES

Tableau 1

	A	B	C	D	E
Base standard	63.5	67.1	66.2	78.2	62.7
Oxyde Titane blanc*	17.5	19.0	16.7	14.0	10.5
Oxyde Fer jaune*	16.4	12.4	10.5		10.0
Oxyde Fer rouge*				2.3	12.0
Ferro cyanure bleu*	0.1	0.4			0.6
DC Red 6*			1.8	5.4	
DC Red 7 (19003)*	2.5	0.8		0.1	4.2
DC Red 7 (19025)*			2.9		
DC Red 34*		0.3	1.9		
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

* solutions colorantes à 4 % de pigment

5

La base standard utilisée a pour formule :

	Acétate d'éthyle	30,5 %
	Acétate de butyle	30,5 %
	Résines sèches	9,1 %
10	Camphre	1,9 %
	Nitrocellulose à 70 % dans l'isopropanol	18,5 %
	Dibutylphtalate	5,5 %
	Stéaralkonium hectorite	1,3 %
	Solution d'acide citrique à 10 % dans l'isopropanol	0,6 %
15	Isopropanol	2,1 %

		100 %

Le procédé de préparation est le suivant :

On mélange la base standard pour vernis à ongles et les différentes solutions colorantes dans un mélangeur de type RAYNERI à la vitesse 4 pendant 1/2 heure, en utilisant une défloculeuse de 63 mm de diamètre. On filtre le produit sur trame de 175 μm .

5

3) Test de stabilité

Les vernis obtenus sont placés dans deux groupes de flacons de vernis à ongles commerciaux bouchés qui sont remplis à moitié et qui sont ensuite maintenus respectivement à température ambiante (TA) et à 40°C et observés toutes les semaines pendant 5 semaines. La sédimentation se présente sous la forme d'un fond de flacon de couleur différente du reste du produit.

10

A température ambiante (TA), pour les 5 teintes testées, on note au bout de trois jours, une sédimentation blanche et un début de synérèse dans le cas des pigments traités MI.

15

Le phénomène commence à se produire après 10 jours pour le traitement SI. Pour les vernis teintés utilisant le pigment TiO_2 traité selon l'invention (F), on commence à observer une légère synérèse à 3 semaines, mais même après 5 semaines, il n'y a aucune sédimentation.

A 40°C, les mêmes phénomènes mais accentués se produisent, à savoir :

20

- Traitement MI : synérèse et sédimentation blanche abondante au bout de 3 jours,
- Traitement SI : synérèse et sédimentation abondante au bout de 15 jours,
- Traitement F : apparition de la synérèse à 3 semaines. On n'observe aucune sédimentation, même après 5 semaines.

25

4) Viscosités

Elles sont mesurées au viscosimètre BROOKFIELD dans les conditions suivantes :

- on agite le vernis, puis on le laisse au repos 24 h à 20° C ;
- 30 - première lecture à 6 tours/minute pendant 1mn : V1
- deuxième lecture à 60 tours/minute pendant 1mn : V2
- troisième lecture à 6 tours/minute pendant 1mn : V3

$$\text{-- indice thixotropie } IT = \frac{V3}{V2}$$

5 Les résultats sont donnés dans le tableau 2 ci-dessous :

Tableau 2 : VISCOSITES

Teinte		A	B	C	D	E
Traitement MI	V1(mPa.s)	1900	1700	1900	1700	1700
	V2(mPa.s)	620	580	600	570	620
	V3(mPa.s)	1400	1400	1400	1500	1600
	IT	2.3	2.4	2.3	2.6	2.6
Traitement SI	V1(mPa.s)	1900	1800	1900	1800	1800
	V2(mPa.s)	620	600	620	600	620
	V3(mPa.s)	1600	1500	1500	1600	1400
	IT	2.6	2.5	2.4	2.7	2.3
Traitement F	V1(mPa.s)	1900	1800	1900	1800	1900
	V2(mPa.s)	600	570	610	600	620
	V3(mPa.s)	1600	1500	1400	1600	1600
	IT	2.7	2.6	2.3	2.7	2.6

10 **5) Brillance :**

Les tests sont réalisés dans les conditions suivantes :

- a) application des vernis sur cartes de contraste 250µm humides à 25 cm/s sur applicateur automatique,
 b) séchage pendant 24 heures à TA,
 c) lecture des brillances à 2 angles d'incidence 20° et 60° par rapport à une direction
 5 perpendiculaire aux cartes, à l'aide d'un brillancemètre Byk Gardner micro-TRI-gloss.

Les résultats sont donnés dans le tableau 3 ci-dessous:

10

Tableau 3 : Brillances

TEINTES			A	B	C	D	E
Traitement MI	Blanc	20° (%)	43	31	37	27	23
		60° (%)	75	74	76	70	68
	Noir	20° (%)	41	34	37	30	32
		60° (%)	78	75	76	72	70
Traitement SI	Blanc	20° (%)	42	47	49	31	33
		60° (%)	78	79	80	72	78
	Noir	20° (%)	49	42	46	33	42
		60° (%)	80	78	79	73	76
Traitement F	Blanc	20° (%)	29	30	29	26	34
		60° (%)	73	73	72	70	68
	Noir	20° (%)	31	32	32	22	24
		60° (%)	73	74	74	62	67

- Il résulte clairement des essais effectués et rapportés ci-dessus que les pigments traités selon l'invention permettent de réaliser des formules de vernis à
 15 ongles en milieu organique essentiellement non aqueux et sans toluène présentant une très bonne stabilité vis-à-vis des phénomènes de synérèse d'une part, et de sédimentation d'autre part, et cela sans modifier les qualités essentielles du produit en particulier sa brillance et sa viscosité.

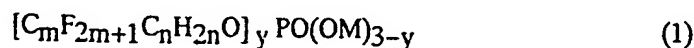
REVENDECATIONS

1. Vernis à ongles comprenant un milieu organique essentiellement non aqueux, sans solvant aromatique et en particulier sans toluène, contenant au moins un pigment constitué d'une poudre dont la surface des grains a été rendue hydrophobe et oléophobe par traitement par au moins un composé organique fluoré.

2. Vernis à ongles selon la revendication 1 caractérisé en ce que ledit composé fluoré comprend au moins une chaîne hydrocarbonnée au moins partiellement fluorée et au moins un site polaire.

3. Vernis à ongles selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que ledit composé fluoré est un polyfluoroalkylphosphate.

4. Vernis à ongles selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit polyfluoroalkylphosphate répond à la formule (1) :



dans laquelle :

. n est un entier compris entre 1 et 16,

. m est un entier compris entre 4 et 18,

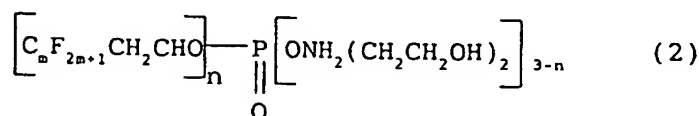
. et C_m et C_n , pris ensemble, représentent une chaîne linéaire d'au moins 8 atomes de carbone,

. y est un nombre égal à 1 ou 2,

. M est de l'hydrogène, un métal alcalin, un ammonium substitué ou non.

5. Vernis à ongles selon la revendication 4, caractérisé en ce que le perfluoroalkylphosphate répond à la formule (1) telle que définie dans la revendication 4 où M est un ammonium substitué, de la forme mono-, di-, ou triéthanolamine protonée.

6. Vernis à ongles selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que ledit polyfluoroalkylphosphate est un sel de diéthanolamine d'un perfluoroalkylphosphate répondant à la formule (2)



avec $m = 6$ à 18

et $n = 1$ ou 2

7. Vernis à ongles selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le pigment est un pigment minéral.

5 8. Vernis à ongles selon la revendication 7, caractérisé en ce que le pigment minéral est un oxyde métallique.

9. Vernis à ongles selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que le pigment minéral est de l'oxyde de fer ou de titane.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 96/01056

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/043

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	STN, Serveur de bases de données, XP002015678 Karlsruhe, DE, Fichier Chemical Abstracts, vol 121, nA 263323 * abstract* & JP,A,06 211 631 (KANEBO) ---	1-3,7-9
A	STN, Seveur de bases de données, Karlsruhe XP002015679 DE, Fichier Chemical Abstracts, vol 117, nA 239494 * abstract* & JP,A,04 208 213 (KOBAYASHI KOSE CO.) ---	1-9
A	FR,A,2 664 161 (SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS) 10 January 1992 see the whole document ---	1-9
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 October 1996

Date of mailing of the international search report

18.10.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Fischer, J.P.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 96/01056

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP,A,0 469 602 (KAO CORPORATION) 5 February 1992 cited in the application see the whole document -----</p>	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/01056

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2664161	10-01-92	NONE	
EP-A-469602	05-02-92	JP-A- 4224506	13-08-92
		JP-B- 7119168	20-12-95
		JP-A- 4187617	06-07-92
		JP-A- 4091008	24-03-92
		JP-B- 6102607	14-12-94
		DE-D- 69116950	21-03-96
		DE-T- 69116950	25-07-96
		EP-A- 0633016	11-01-95

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No

PCT/FR 96/01056

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/043

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	STN, Serveur de bases de données, XP002015678 Karlsruhe, DE, Fichier Chemical Abstracts, vol 121, nA 263323 *résumé* & JP,A,06 211 631 (KANEBO) ---	1-3,7-9
A	STN, Seveur de bases de données, Karlsruhe XP002015679 DE, Fichier Chemical Abstracts, vol 117, nA 239494 *résumé* & JP,A,04 208 213 (KOBAYASHI KOSE CO.) ---	1-9
A	FR,A,2 664 161 (SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS) 10 Janvier 1992 voir le document en entier ---	1-9
-/--		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 Octobre 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18.10.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Fischer, J.P.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Derr Internationale No
PCT/FR 96/01056

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>EP,A,0 469 602 (KAO CORPORATION) 5 Février 1992 cité dans la demande voir le document en entier -----</p>	1-9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Denr Internationale No

PCT/FR 96/01056

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2664161	10-01-92	AUCUN	
EP-A-469602	05-02-92	JP-A- 4224506	13-08-92
		JP-B- 7119168	20-12-95
		JP-A- 4187617	06-07-92
		JP-A- 4091008	24-03-92
		JP-B- 6102607	14-12-94
		DE-D- 69116950	21-03-96
		DE-T- 69116950	25-07-96
		EP-A- 0633016	11-01-95